

СИЛЫ ОСЦИЛЛЯТОРОВ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В МЕЛКИХ ПРИМЕСЯХ И ПРИМЕСНЫХ КОМПЛЕКСАХ В КРЕМНИИ И ГЕРМАНИИ

Андреев Б. А., Козлов Е. Б., Лифшиц Т. М.

Приведены результаты определений сил осцилляторов (СО) внутримесных оптических переходов из спектров примесного оптического поглощения для примесей Р, В и Аl в кремнии и В и Аl в германии. Кроме того, указана возможность определения СО оптических переходов в мелких примесных комплексах по зависимостям СО от энергии основного состояния примеси и нахождения по ним концентраций комплексов в высококачественных полупроводниках.

Развитие методов оптической и фототермоионизационной спектроскопии полупроводников применительно к исследованию примесных состояний и анализу химического состава примесей в высококачественных полупроводниковых материалах (см., например, [1]) стимулировало появление теоретических [2-8], а в последнее время и экспериментальных работ [9-11] по определению важнейших спектроскопических характеристик примесей — сил осцилляторов (СО) внутримесных оптических переходов f , в первую очередь в кремнии и германии. Пока еще экспериментальные работы по определению СО исчисляются единицами и расхождение полученных данных с результатами теоретических расчетов существенное. В единственной известной нам работе, где приведены данные об интенсивности оптических переходов в акцепторах в кремнии [11], экспериментально определялись относительные (по отношению к переходу $1\Gamma_8^+ \Rightarrow 5\Gamma_8^-$) интенсивности линий примесного поглощения в Si : В, отвечающих переходам в более высокие возбужденные состояния. Форма линий считалась лорентцевой. Приведены также значения СО, которые получены умножением найденного отношения интенсивностей линий на теоретическое значение f для перехода $1\Gamma_8^+ \Rightarrow 5\Gamma_8^-$ из работы [6], рассчитанное в приближении эффективной массы (ПЭМ) для энергии основного состояния примеси E_i , следующей из этого приближения. Эти результаты нельзя использовать в практической спектроскопии, так как теоретические расчеты [7, 8], так же как и вид спектров примесного поглощения (см., например, [2]), указывают на то, что f существенно зависит от E_i , и такой расчет СО имеет смысл только для переходов в примесях определенной химической природы. В настоящей работе приведены результаты определений СО из спектров примесного оптического поглощения для примесей Р, В и Аl в кремнии и В и Аl в германии. Кроме того, указана возможность определения СО оптических переходов в мелких примесных комплексах по зависимостям $f(E_i)$ и нахождения по ним концентраций комплексов в высококачественных полупроводниках.

Мы исследовали поглощение в монокристаллических образцах Si и Ge посредством измерения пропускания плоскопараллельных монокристаллических пластинок названных полупроводников толщиной 1—2 мм, содержащих Р, В,

Al в концентрации $N < 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в Ge и B, Al, P в концентрации $N < 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в Si. Концентрации примесей определяли из низкотемпературных измерений коэффициента Холла. Для некоторых образцов германия, содержавших сравнимые концентрации B и Al, определение концентрации каждой из примесей проводилось с учетом отношений интенсивностей линий поглощения и получаемых значений CO. Для предотвращения перезарядки примесей при измерениях использовали холодные фильтры, исключавшие облучение образцов излучением из фундаментальной полосы поглощения полупроводника. Величины CO для переходов в разных примесях в Si и Ge измеряли на 3—4 образцах. Далее приведены средние значения этих величин. Разброс значений f для разных образцов не превышал $\pm 10\%$ измеряемой величины. Измерения проводили на фурье-спектрометре «Bruker» IFS-120HR. Образцы помещали перед чувствительным элементом стандартных болометров Лоу и вместе с чувствительным элементом болометров охлаждали до 4.2 К. Преобразование спектров пропускания в спектры поглощения, коррекцию базовой линии и определение площади S_l под контурами линий (в см^{-2}) проводили с помощью программного обеспечения спектрометра, после чего, используя правило сумм [2, 3]

$$S = \int d\nu \sigma(\nu) = (\pi h e^2 / c m_0) (E_{\text{eff}} / E_0)^2 / M \kappa^{1/2} = \\ = 1.0976 \cdot 10^{-13} [\text{мэВ} \cdot \text{см}^2] / M \kappa^{1/2},$$

определяли силы осцилляторов отдельных переходов:

$$f = S_1 / S = S_l / NS = \frac{c^2 m_0 M}{\pi e^2} [E_0 / E_{\text{eff}}]^2 \frac{\kappa^{1/2} S_l}{N} = \\ = 1.13 \cdot 10^{12} [\text{см}^{-1}] \frac{\kappa^{1/2} S_l M}{N}.$$

В этих формулах S_1 и S — площадь линии и площадь под всем спектром примесного поглощения соответственно, приходящиеся на один примесный центр ($S_1 = S_l / N$); m_0 — масса электрона, κ — диэлектрическая проницаемость кристалла (в Si $\kappa = 11.48$ [13], в Ge $\kappa = 15.40$ [5]). Для мелких примесей отношение эффективного поля, индуцирующего переход, к среднему полю $(E_{\text{eff}} / E_0) = 1$. Для доноров M есть средняя относительная эффективная масса: $M = \langle m \rangle / m_0 = 3 / m_0 (1/m_l + 2/m_t)$ (0.258 в Si и 0.119 в Ge по данным [14, стр. 38, 39]), для акцепторов $M = 1/\gamma_1$ (γ_1 — параметр Латтинжера, равный 4.22 в Si и 13.35 в Ge [15]). С учетом приведенных значений параметров величины CO во внутримесных оптических переходах в донорах и акцепторах в кремнии и германии равны

$$f(\text{Si}, D) = 0.987 \cdot 10^{12} [\text{см}^{-1}] S_l / N, \quad f(\text{Ge}, D) = 0.5275 \cdot 10^{12} [\text{см}^{-1}] S_l / N, \\ f(\text{Si}, A) = 0.907 \cdot 10^{12} [\text{см}^{-1}] S_l / N, \quad f(\text{Ge}, A) = 0.332 \cdot 10^{12} [\text{см}^{-1}] S_l / N$$

(здесь S_l [в см^{-2}]).

В табл. 1 приведены определенные указанным путем силы осцилляторов f внутримесных оптических переходов в Si и Ge и теоретические значения f из работ [5, 7, 8]. Видно, что в отличие от экспериментальных данных, приведенных в [7, 9], измеренные нами величины f для переходов в акцепторах очень близки к теоретическим значениям. С другой стороны, наши данные для фосфора в кремнии, так же как и результаты [9], значительно (в 1.5—2 раза) расходятся с теоретическими расчетами [5, 7]. Причина этого остается невыясненной.¹

В фототермоионизационных (ФТИ) спектрах чистых образцов кремния и германия часто выявляются линии примесных комплексов (Li, O), (H, C), (H, Si)

¹ В [7] указано, что точность расчета волновых функций основных состояний примесей в рамках ПЭМ может оказаться недостаточной для обеспечения хорошего соответствия вычисленных значений CO с измеренными.

Частоты ν и силы осцилляторов f внутримпримесных оптических переходов *

Переход	$\nu, \text{см}^{-1}$	$f \cdot 10^3$		Переход	$\nu, \text{см}^{-1}$	$f \cdot 10^3$	
		эксперимент	теория			эксперимент	теория
Si : P							
$1s \Rightarrow 2P_0$	275.191	16.9	31.3	$1s \Rightarrow 4P_{\pm}$	349.953	5.7	10.8
$2P_{\pm}$	316.021	82.9	133	$5P_{\pm}$	352.308	1.0	3.7
$3P_0$	323.457	2.7	6.44	$6P_{\pm}$	355.814	3.0	9.09
$4P_0$	340.947	1.2	2.55	$8P_{\pm}$	358.834	1.5	4.30
$3P_{\pm}$	342.449	15.8	30.4				
Si : B							
$1\Gamma_8^+ \Rightarrow 1\Gamma_8^-$	245.064	17.5	17.7	$1\Gamma_8^+ \Rightarrow 5\Gamma_8^-$	334.59	1.3	1.7
$2\Gamma_8^-$	278.115	64.3	64.0	$2\Gamma_7^-$	339.87	2.5	3.1
$3\Gamma_8^-$	309.603	5.3	5.4	$3\Gamma_6^-$	344.68	6.8	7.8
$1\Gamma_7^-$	319.298	62.3	63.6	$4\Gamma_7^-$			
$1\Gamma_6^-$	319.793					$6\Gamma_7^-$	352.84
$4\Gamma_8^-$	321.865	2.3	2.3				
Si : Al							
$1\Gamma_8^+ \Rightarrow 1\Gamma_8^-$	442.871	6.7	6.7	$1\Gamma_8^+ \Rightarrow 4\Gamma_8^-$	525.908	2.6	2.2
$2\Gamma_8^-$	472.178	23.2	27.6	$2\Gamma_7^-$	538.803	1.6	1.2
$1\Gamma_7^-$	516.777	7.2	8.4	$3\Gamma_6^-$	543.725	1.9	1.9
$1\Gamma_6^-$	524.265	14.6	14.6				
Ge : B							
$1\Gamma_8^- \Rightarrow 2\Gamma_8^-$	64.071	101.6	100.7	$1\Gamma_8^+ \Rightarrow 1\Gamma_7^-$	70.119	61.2	64.3
				$3\Gamma_8^-$			
Ge : Al							
$1\Gamma_8^+ \Rightarrow 2\Gamma_8^-$	66.786	97.5	97.0	$1\Gamma_8^+ \Rightarrow 4\Gamma_8^-$	77.922	5.2	5.7
$1\Gamma_7^-$	72.859	64.5	62.3				
$3\Gamma_8^-$							

Примечание. * Теоретические значения f для n -Ge и n -Si взяты из [5], для p -Ge — из [7], для p -Si — из [8].

и др. Энергии оптических переходов в этих комплексах и соответственно энергии ионизации определяются из названных спектров, но силы осцилляторов из спектров поглощения определить трудно из-за малой концентрации комплексов. В то же время, учитывая, что комплексы практически всегда присутствуют вместе с другими примесями, при известных СО и полной концентрации некомпенсированных примесей (которая легко определяется) можно было бы определять концентрации комплексов из ФТИ спектров по соотношению площадей соответствующих линий, принадлежащих им и элементарным примесям.

Величины СО для мелких примесных комплексов с точностью, практически не уступающей точности теоретических (или экспериментальных) определений, можно получить, воспользовавшись зависимостями f от E_i . Такие зависимости можно построить (рис. 1—4) для каждого перехода по рассчитанным теоретически (или измеренным) данным для элементарных примесей, а затем из этих кривых по известным E_i комплексов определить СО для них интерполяцией. Основные состояния многих комплексов в Si и Ge расщеплены. Если величина расщепления $\Delta \ll kT$ (k — постоянная Больцмана, T — температура), то можно принять за

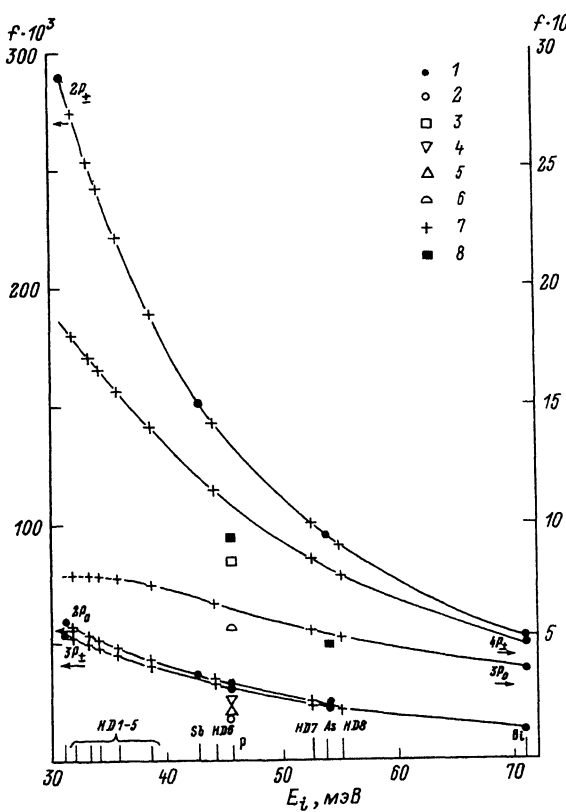


Рис. 1. Зависимости сил осцилляторов f оптических переходов из основного состояния в конечные, указанные у кривых, в донорах в кремнии от энергии ионизации примеси E_i .

Кривые построены по теоретическим значениям $f(I)$ для элементарных примесей, взятым из [5]. Экспериментальные данные для кривых 2 — $2P_0$, 3 — $2P_{\pm}$, 4 — $3P_0$, 5 — $3P_{\pm}$, 6 — $4P_{\pm}$; 8 — экспериментальные данные из [7, 8]. Значком 7 на кривых отмечены величины f для переходов в примесных комплексах, соответствующие их энергиям ионизации.

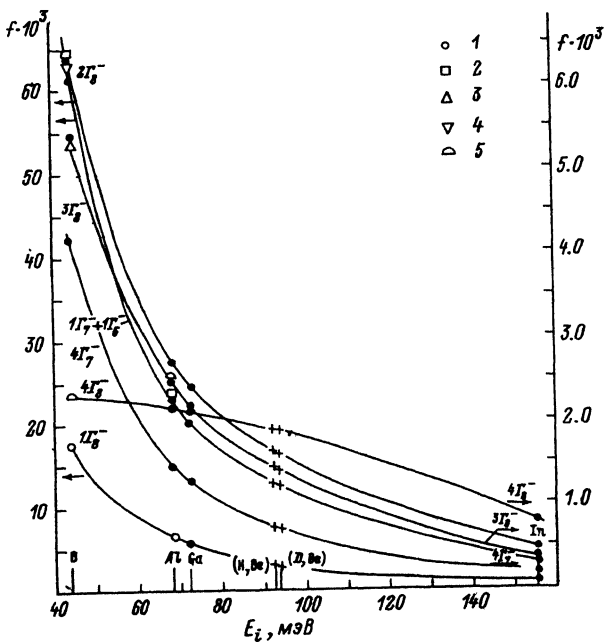


Рис. 2. Зависимости сил осцилляторов f оптических переходов в акцепторах в кремнии.

Кривые построены по данным теоретических расчетов для элементарных акцепторов в Si [3]. Экспериментальные данные для кривых 1 — $1\Gamma_8^-$, 2 — $2\Gamma_8^-$, 3 — $3\Gamma_8^-$, 4 — $1\Gamma_7^- + 1\Gamma_6^-$, 5 — $4\Gamma_8^-$.

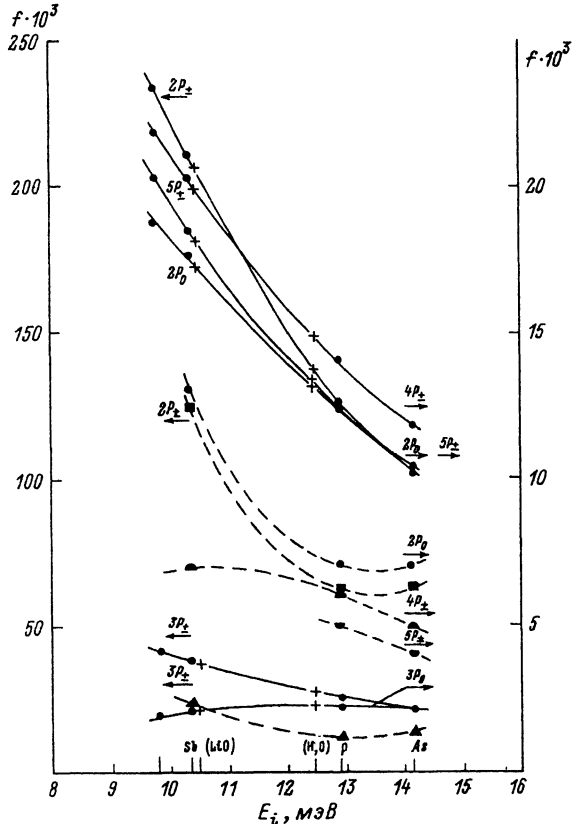


Рис. 3. Зависимости сил осцилляторов f оптических переходов в донорах в Ge.

Кривые построены по результатам теоретических расчетов [5, 7]. Экспериментальные данные [7, 9] соединены штриховыми линиями только для удобства их рассмотрения.

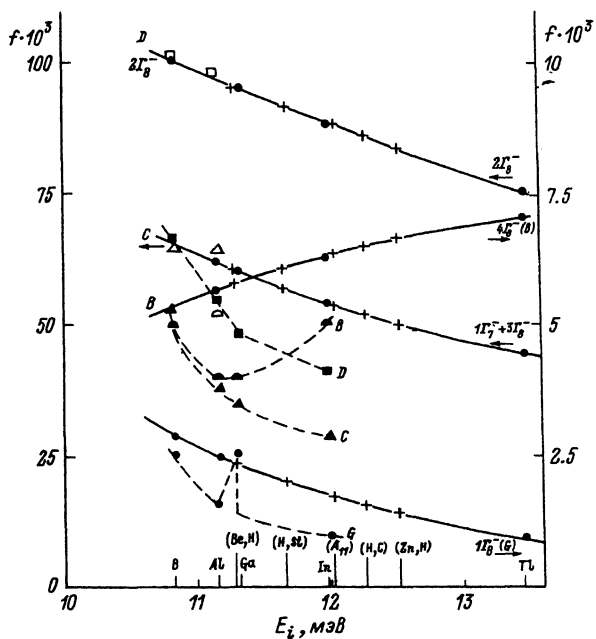


Рис. 4. Зависимости сил осцилляторов f оптических переходов в акцепторах в Ge.

Теоретические кривые взяты из [7]. Эксперимент: светлые значки — наши данные, зачерненные значки — данные из [9]. Штриховые линии проведены только для удобства рассмотрения рисунка.

энергию ионизации ϵ ее среднее значение либо энергию нижнего состояния, если $\Delta \gg kT$. При этом найденные из кривых на рис. 1—4 CO комплексов следует считать суммарными величинами для всех компонент основного состояния. Доля каждого из них в отдельности легко определяется из отношения площадей соответствующих линий в ФТИ спектрах. На рис. 1—4 приведены зависимости $f(E_i)$ для ряда переходов. На этих зависимостях отмечены энергии ионизации и CO для некоторых комплексов. Соответствующие значения CO комплексов приведены в табл. 2.

Таблица 2
Силы осцилляторов мелких примесных комплексов в Ge и Si

Доноры						
Комплекс	E_i , мэВ	$f \cdot 10^3$				
		$1s \rightarrow 2P_0$	$1s \rightarrow 2P_{\pm}$	$1s \rightarrow 3P_0$	$1s \rightarrow 3P_{\pm}$	$1s \rightarrow 4P_{\pm}$
Кремний						
HD1	31.8 [17]	56	273	7.8	52	17.9
HD2	33.3	53	253	7.8	49	17.1
HD3	34.1	51	242	7.7	47	16.5
HD4	35.8	47	221	7.6	45	15.7
HD5	38.6	42	189	7.4	40	14.1
HD6	44.2	33	142	6.7	32	11.4
HD7	52.5	24	110	5.4	23	8.5
HD8	55.3	21	91	5.1	21	7.8
Германий						
(Li, O)	10.46 [16]	17.2	202	2.17	36.4	19.8
(H, O)	12.46	13	136	2.2	26	14.8
Акцепторы						
Комплекс	E_i , мэВ	$f \cdot 10^3$				
		$1\Gamma_8^+ \rightarrow 1\Gamma_8^-$	$1\Gamma_8^+ \rightarrow 2\Gamma_8^-$	$1\Gamma_8^+ \rightarrow 1\Gamma_7^- + 3\Gamma_8^-$	$1\Gamma_8^+ \rightarrow 4\Gamma_8^-$	
Кремний						
(H, Be)	92.56 [18]	3	16.7	12.7*	1.95	
(D, Be)	93.53	2.5	16.3	12.3*	1.9	
Германий						
(Be, H)	11.29 [19]	2.4	95.5	61	5.8	
(H, Si)	11.66	2.0	92	57	6.1	
(AlI)	12.03	1.8	88	53.5	6.4	
(H, C)	12.28	1.6	86	52	6.5	
(Zn, H)	12.54	1.4	83.5	50	6.7	

Примечание. * Переход $1\Gamma_8^+ \rightarrow 1\Gamma_7^- + 1\Gamma_8^-$.

Представленные в табл. 1, 2 и на рис. 1—4 значения CO позволяют определять концентрацию комплексов по спектрам ФТИ. В качестве примера рассмотрим задачу определения концентрации донорного комплекса (Li, O) в образце n -Ge с $N_d - N_a = 4.9 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ и $k = N_a/N_d = 0.25$ по спектру ФТИ, приведенному на рис. 5. Спектр содержит ФТИ переходы из основного состояния фосфора [$E_i(\text{P}) = 12.88$ мэВ], комплекса (Li, O), основное состояние которого расщеплено: $E_i(\text{Li, O})_1 = 10.46$, $E_i(\text{Li, O})_{2,3} \approx 10$ и $E_i(\text{Li, O})_4 \approx 9.4$ мэВ [при данной температуре состояние (Li, O)₄ не заселено] и Li [$E_i(\text{Li}) \approx 10$ мэВ] [16]. Концентрацию каждой примеси N_i определяли по соотношению площадей S_i под спектральными линиями, соответствующими наиболее интенсивному переходу из основного состояния примеси на уровень $2P_{\pm}$:

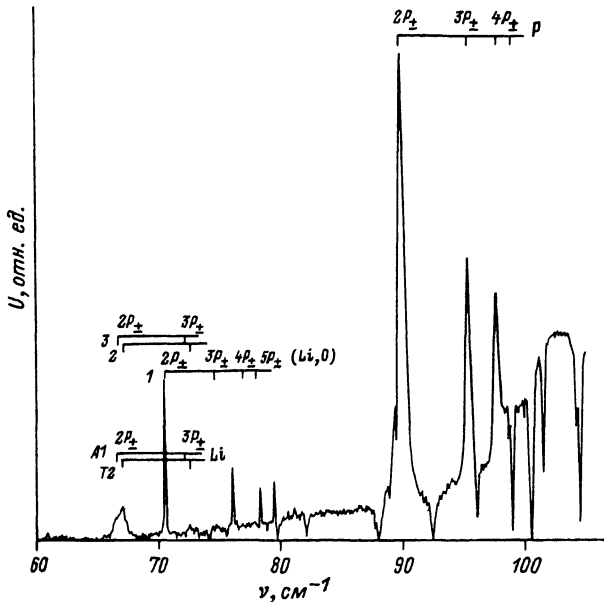


Рис. 5. Спектр фотопроводимости образца *n*-германия, $N_{\text{д}} - N_{\text{а}} = 4.9 \cdot 10^{11}$ ат/см³. Разрешение спектрометра 0.1 см⁻¹, $T = 5.2$ К. Обозначение переходов взято из [16].

$$\frac{N_1}{N_2} = f_2 S_1 / f_1 S_2.$$

Так как частоты перехода $1s \Rightarrow 2P_{\pm}$ в Li и в комплексе $(\text{Li}, \text{O})_{2,3}$ близки, площадь линии для перехода $1s \Rightarrow 2P_{\pm}$ в Li на частоте 67 см⁻¹ определяли, вычитая площадь, приходящуюся на мультиплет основного состояния комплекса $(\text{Li}, \text{O})_{2,3}$ с учетом его заселенности. С привлечением данных по СО концентрация каждой нескомпенсированной примеси оказалась равной: $N_{\text{Li}} = 1.5 \cdot 10^{10}$, $N_{\text{Li}, \text{O}} = 3.5 \cdot 10^{10}$, $N_{\text{P}} = 4.4 \cdot 10^{11}$ см⁻³.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Андреев Б. А., Лифшиц Т. М. // Высокочистые вещества. 1990. № 5. С. 7—22.
- [2] Коган Ш. М., Полупанов А. Ф. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 9. С. 1844—1848.
- [3] Коган Ш. М., Полупанов А. Ф. // ЖЭТФ. 1981. Т. 80. С. 394—411.
- [4] Коган Ш. М., Таскинбоев Р. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 9. С. 1583—1587.
- [5] Бейнихес И. Л., Коган Ш. М. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. С. 285—301.
- [6] Bingelli N., Baldereschi A. // Sol. St. Commun. 1988. V. 66. P. 323—328.
- [7] Clauws P., Broecks J., Rotsaert E., Vennik J. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 17. P. 12377—12382.
- [8] Beinikhes I. L., Kogan Sh. M., Novak M. G., Polupanov A. F. // Materials Science Forum. Proc. IV Int. Conf. on Shallow Impurities in Semicond. London, 1990. V. 65-66. P. 259—264.
- [9] Rotsaert E., Clauws P., Vennik J., van Goethem L. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. P. 730—735; Physica B. 1987. V. 146B. P. 75—79.
- [10] Андреев Б. А., Иконников В. Б., Козлов Е. Б., Лифшиц Т. М., Шмагин В. Б. // Письма ЖЭТФ. 1989. Т. 49. С. 39—42.
- [11] Lewis R. A., Fisher P., McLean N. A. // Proc. III Int. Conf. on Shallow Impurities in Semicond. Linköping, 1988. Inst. Phys. Conf. Ser. N 95. Chapter 2. P. 95—100.
- [12] Burstein T., Picus G., Hennis B., Wallis R. // J. Phys. Chem. 1956. V. 1. P. 65—74.
- [13] Loewinstein T. V., Smith D. R., Morgan R. L. // Appl. Optics. 1973. V. 12. P. 398—406.
- [14] Гавриленко В. И., Грехов А. М., Корбутяк Д. В., Литовченко В. Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Киев, 1987. С. 608.
- [15] Baldereschi A., Lipari N. O. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. P. 2697—2709; Phys. Rev. B. 1974. V. 9. P. 1525—1539.

- [16] Darken L. S. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 10. P. 6564—6567; J. Appl. Phys. 1989. V. 65. N 3. P. 1118—1125.
- [17] Hartung J., Weber J., Genzel L. // Material Science Forum. 1990. V. 65-66. P. 157—162.
- [18] Muro K., Sievers J. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 897.
- [19] Kahn J. M., McMurray R. E., Haller E. E., Falicov L. M. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 8001—8014.

Институт химии высокочистых веществ РАН
Нижний Новгород
Институт радиотехники и электроники РАН
Москва

Получена 19.12.1991
Принята к печати 28.12.1991

